



TITLE:

X-ray crystal structure analyses of
magnetically oriented microcrystalline
suspensions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tsuboi, Chiaki

CITATION:

Tsuboi, Chiaki. X-ray crystal structure analyses of magnetically oriented microcrystalline suspensions. 京都大学, 2016, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2016-07-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19936>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	坪井千明
論文題目	X-ray crystal structure analyses of magnetically oriented microcrystalline suspensions (磁場配向微結晶懸濁液を用いたX線結晶構造解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>結晶構造の決定は、材料、創薬、食品分野等の幅広い研究分野において、重要なステップである。近年これらの分野で用いられる化合物の構造は、機能向上に伴います複雑さを増している。これら化合物の機能発現の解明、また最終製品の調製においては結晶構造の理解が重要である。結晶構造決定には回折法、特に単結晶X線回折法が有力であるが、構造の複雑さのため必要な大きさまで結晶成長しない化合物も多く、その場合には本法を活用できない。粉末試料からの回折にもとづいて構造解析を行う粉末X線回折法も広く利用されているが、単結晶法に比べ信頼性が十分高いとはいえない。</p> <p>他方、これまでに、微結晶粉末懸濁体を磁場配向させ単結晶と同等のX線回折像を得る手法が知られていたが、そこでは、配向した微結晶を固定するというプロセスが含まれていたため、配向乱れの誘起、試料回収の困難さという問題があった。そこで本論文では配向した懸濁体(Magnetically Oriented Microcrystal Suspension: MOMS)を固化することなく、in-situで単結晶X線構造解析を行う方法を開発している。</p> <p>配向懸濁体はその配向を維持するため、磁場中で継続的に回転させる必要がある。他方、単結晶X線測定は、所定の入射角でX線を照射し、試料から回折されたX線を検出するという過程からなる。そのため、in-situ測定では、X線の入射・検出に要する時定数と、試料回転の時定数をマッチングする必要がある。本論文ではマッチングを図るため、いくつかの方法を提案し、それにより単結晶から得られるのと同様な回折像が得られることを実証している。</p> <p>第一章は序論で、X線構造解析における本研究の位置づけおよび磁場配向技術に関する現状が述べられている。</p> <p>第二章では、試料の変調回転に同期するシャッターを磁場配向用磁石とともに汎用のX線回折装置に装着することにより、試料回転にX線照射をマッチングする方法を開発している。変調回転には、90°ごとに回転速度が切り替わるタイプのものを使用している。シャッターに空けた幅$\Delta\omega$のスリットがX線ビームを通過するときのみに試料にX線が照射されるので、試料が入射X線に対して所定の角度をとった時にのみ回折データが検出される。スリットの初期位相を順次シフトすることにより、あらゆる入射角度からの回折像を取得できるので、構造解析に必要なデータセットを得ることができる。L-アラニンのMOMSを対象に本法の性能を調査したところ、単結晶から得られた既存の構造解析結果と同等な結果が得られている。</p> <p>第三章は、前章で述べた方法の改良について述べられている。前章の方法では照射X線のうち利用されるのはスリット通過分のみであるため、デッドタイムが長く、従って測定時間も長い。そこで本章では試料回転に工夫を凝らすことにより、シャッターを用いなくて済む方法を開発している。MOMS法の達成には種々の試料回転法が知られているが、本章では試料の定速回転を間歇的に停止し、その間に通常のω-scanによりX線回折像を得る方法が述べられている。試料が回転している時間と停止して</p>			

いる時間を調整することにより、測定時間の短縮が可能である。この方法では試料回転が停止している間には、容易軸の一軸配向の駆動力しか作用しない。そのため停止中に困難軸が回転拡散するため、回折スポットがブロードになってしまう可能性がある。本章では、停止中にどの程度の配向緩和が生じるかを評価するために、回転拡散方程式に基づき配向緩和の定量的解析を行っている。その結果、停止時間、MOMS媒体の粘度を適宜設定することにより、回折スポットのブロード化を許容限度内に抑えることができることを示している。この方法をL-アラニンを用いて検証したところ、既存の構造解析結果と同等な結果が得られている。

第四章では、X線の検出に高速のCMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)検出器を用いることによりX線系と試料回転系の時定数のマッチング条件を検討している。3次元配向が成立する最低条件として、磁場配向の時定数 τ と試料回転速度 ω との間に $\omega\tau \gg 1/2$ の関係が成り立たなければならないことが知られている。他方、CMOSのデータ読み取り速度に所定の制約があるため、試料回転速度 ω におのずと制約がかかる。本章ではこの両時定数のマッチングが満たされるための条件を明らかにするために、磁場配向の時定数 τ が微結晶の形状にどのように依存するかが検討されている。微結晶が棒状、円盤状の場合について τ をアスペクト比 D の関数として求めた結果、両時定数のマッチングが可能であることが示されている。それに従いSPring-8にて回折測定を行ったところ、最終の構造解析までには至らなかったが、単結晶と同等の回折像が得られることが示された。高速の検出器が設置された汎用装置も普及し始めていることから、本方法は、将来的には汎用装置においても利用できると考えられる。

第五章は総括であり、本研究で得られた主要な成果を要約している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文では微結晶懸濁体をin-situで磁場配向させた試料(MOMS)を汎用X線回折装置、あるいは放射光を用いて単結晶構造解析する手法を提案している。結晶構造解析のニーズが高まっている現在、粉末微結晶から簡便、迅速に高精度な単結晶構造解析を行う技術は、材料、創薬、食品等の分野において有用である。成果として評価すべき点は以下のとおりである。

1. 試料回転と汎用X線検出計の時定数をマッチングさせる手法として、X線を試料回転に同期して遮断するシャッターシステムを導入した磁場配向・X線回折測定装置を考案しその有効性を示した。L-アラニンを対象に本法の性能を調査したところ、単結晶から得られた既存の構造解析結果と同等な結果が得られた。
2. 測定時間短縮のために、試料回転に間歇回転を用いる方法を開発した。回転拡散の影響を定量的に評価することにより、適切に実験条件設定により、汎用X線検出計の時定数とマッチングが可能であることを示した。また、本方法によっても、単結晶から得られた既存の構造解析結果と同等な結果が得られた。
3. X線の検出に高速のCMOS検出器を用いることによりX線系と試料回転系の時定数のマッチング条件を検討した。その結果、一般にマッチングが可能であることが示された。最終の構造解析までには至らなかったが、単結晶と同等の回折像が得られることが示された。本測定は放射光を用いて行われたが、将来的には汎用装置においても利用できると思われる。

以上のように、本論文は微結晶粉末試料を磁場配向させた懸濁体からin-situ測定により単結晶構造解析するための装置を開発し、その有効性を検証したものであり、X線構造解析学、結晶学、材料科学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成28年5月19日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)